

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.118.026

(21) N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

71.44483

(13) DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt 10 décembre 1971, à 16 h 3 mn.
(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 30 du 28-7-1972.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 03 b 37/00//C 03 c 3/00.

(71) Déposant : Société dite : MONSANTO COMPANY. Constituée selon les lois de l'État de
Delaware, USA, résidant aux États-Unis d'Amérique.

Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Chereau et Cabinet Rodes réunis, Conseils en brevets d'invention,
107, boulevard Péreire, Paris (17).

(54) Fibres de verre préparées à partir de masses fondues à faible viscosité composées d'oxydes
métalliques.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
11 décembre 1970, n. 97.203 aux noms de Malcolm Lee Williams et Garland Elmo
Scott, Jr.*

La présente invention se rapporte en général à des fibres de verre formées à partir de compositions d'oxydes métalliques et, spécifiquement, à des fibres de verre formées à partir de compositions d'oxydes métalliques dont les viscosités à la température de liquidus sont inférieures à 100 poises, mais supérieures à une valeur minima de viscosité qui dépend de la température de liquidus.

Les fibres de verre sont utiles dans de nombreuses applications, en particulier dans le renforcement d'articles en élastomère et dans des structures composites stratifiées. Ces fibres sont généralement caractérisées par une bonne combinaison de résistance élevée, de rigidité et de faible poids spécifique. Cependant, des structures composites à performance élevée exigent généralement des fibres de haute rigidité telle que mesurée par le module d'Young. Des compositions à module d'Young élevé tendent généralement à avoir de faibles viscosités à la température de liquidus, ce dernier terme étant défini comme étant une température pour laquelle la phase liquide et la phase cristalline existent en équilibre. Il y a un certain nombre de difficultés apparentées pour préparer des fibres de verre à partir de compositions ayant de faibles viscosités à la température de liquidus.

Une difficulté principale dans l'étirage de fibres de verre à fin diamètre à partir de masses fondues de faible viscosité est l'incapacité de la fibre à résister à la tension de traction. Lorsque la résistance à la traction de la matière est dépassée, le courant fibreux se fracture.

Un second obstacle est la cristallisation ou la dévitrification. Quand la viscosité de la masse fondue est approximativement 1.000 poises ou plus à la température de liquidus, il n'y a généralement aucune difficulté pour étirer une fibre de verre. Pour des viscosités de masse fondue d'environ 100 poises, il se produit une certaine dévitrification dans l'étirage des fibres de verre et des interruptions d'étirage peuvent se produire. Pour des viscosités de 10 poises ou moins, la fabrication des fibres de verre par des techniques d'étirage classique entraîne soit des fibres courtes partiellement cristallisées, soit une interruption complète du procédé d'étirage.

Dans les techniques classiques d'étirage, la masse fondue est extrudée à travers un orifice à grand diamètre, de 2.000 microns ou davantage, et puis étirée jusqu'au diamètre désiré, gé-

néralement environ 25,4 microns ou moins, tout en refroidissant. Cependant, la dévitrification est intimement reliée, entre autres à la température de liquidus, à la température de la vitesse maxima de croissance des cristaux, et à la viscosité à la température de liquidus ou au voisinage de cette température. La vitesse de croissance des cristaux dans un oxyde métallique demeuré à l'état surfondu est généralement inversement proportionnelle à la viscosité. Ainsi, la grande dimension de la masse extrudée dans les techniques antérieures limite la vitesse de refroidissement, si bien qu'une fibre d'une composition dont la viscosité est faible cristallisera avant qu'elle ne puisse être trempée dans l'état vitreux.

C'est en conséquence un objet principal de la présente invention de prévoir des fibres "essentiellement continues", "sensiblement vitreuses" à partir de compositions d'oxydes métalliques à faible viscosité aux températures de liquidus élevées. Des fibres essentiellement continues sont définies comme étant des fibres ayant un rapport d'aspect d'au moins 1×10^3 . Une fibre sensiblement vitreuse est une fibre ayant un degré de cristallisation inférieur à 10 %.

La récente innovation des techniques de "stabilisation de film" fournit des fibres fabriquées à partir de masses fondues ayant des viscosités extrêmement faibles. Des courants de matières ayant de faibles viscosités tendent à se décomposer en gouttelettes peu de temps après leur sortie par suite de la tension superficielle. On a trouvé que la décomposition pouvait être empêchée en formant un film solide autour du courant. Le film "stabilise" ainsi le courant sous forme vitreuse pendant la solidification. Une manière suivant laquelle la stabilisation est effectuée consiste à extruder le courant dans une atmosphère gazeuse qui est de concentration suffisante et a une réactivité suffisante pour former un film autour du courant, le film étant insoluble dans le courant fondu et ayant une résistance suffisante pour empêcher la rupture.

Comme on l'a indiqué précédemment, le verre est formé lorsqu'un liquide est surfondu avant qu'il n'ait le temps de cristalliser. La formation de verre est favorisée lorsque (1) les temps de trempe sont courts, (2) le taux de formation de noyaux est faible, et (3) la vitesse de croissance des cristaux est faible. En général, le temps de trempe et la vitesse de croissance des cris-

taux ont été trop élevés pour former des fibres vitreuses à partir des nombreuses compositions. Cependant, la demanderesse a trouvé que l'utilisation d'une technique de stabilisation permettait la formation de fibres vitreuses. La faible dimension du courant sortant permet des temps de trempe beaucoup plus courts. La demanderesse a en outre noté et trouvé expérimentalement que des fibres vitreuses pouvaient être préparées par stabilisation de films à partir de masses fondues ayant des viscosités dans une gamme spécifiée. Les compositions des masses fondues ont été caractérisées comme ayant moins de 20 % en poids de SiO_2 , comme étant "essentiellement exemptes d'alcali", et elles ont des viscosités à la température de liquidus T_m qui sont :

(1) inférieures à 100 poises, et

(2) indiquées à l'échelle logarithmique, supérieures

à environ

$$- \left[17,44 \left(\frac{T_m + 670,4}{T_m + 1670,4} \right) \right]$$

L'expression "essentiellement exemptes d'alcali" est définie comme se rapportant à des produits ayant des impuretés alcalines présentes en quantité inférieure à 3 % en poids.

Les nouveaux points dont on croit qu'ils sont caractéristiques de la présente invention sont présentés dans les revendications suivantes. La présente invention avec d'autres objets et avantages pourra être mieux comprise en se référant à la description, en relation avec les dessins ci-joints dans lesquels :

La figure 1 est une vue schématique en coupe transversale verticale d'un dispositif d'extrusion à faible viscosité.

La figure 2 est un graphique à l'échelle semi-logarithmique indiquant la gamme de viscosités (portée en poises en ordonnées) dans laquelle des compositions spécifiées forment des fibres vitreuses par stabilisation de film. On porte en abscisses la température de liquidus en degré centigrade ; et

La figure 3 est une comparaison graphique des caractéristiques de fibres formées à partir de masses fondues par stabilisation de films et des techniques antérieures en fonction de la viscosité des masses fondues. A indique la technique antérieure, B les fibres vitreuses, C indique l'état partiellement cristallisé, la viscosité étant portée en poises à l'échelle placée en bas du dessin.

Comme on le voit sur la figure 1, un ensemble de creuset 10 contient une masse fondue 11 à faible viscosité. Le creuset 10 peut être fabriqué à partir d'une matière réfractaire appropriée, telle que du tungstène ou du molybdène, qui est compatible avec les températures opératoires de la masse fondue 11. L'orifice 12, placé dans la partie inférieure de l'ensemble de creuset 10, communique avec une chambre entourée 13 formée par le support 14. Des bobines d'inducteur 15 entourent une enveloppe chauffante 16 qui, à son tour, entoure un ensemble de creuset 10.

En cours de fonctionnement, les bobines d'inducteur 14 amènent la matière sous pression dans l'ensemble de creuset 10 à fondre. La masse fondue est alors extrudée dans la chambre 13 par la pression de gaz inerte au-dessus de la masse fondue sous forme d'un courant libre 17.

La chambre 13 contient une atmosphère qui, en présence du courant fondu, forme un film autour du courant. L'atmosphère peut être n'importe quel gaz qui, en présence du courant fondu, forme un film qui est stable et insoluble dans le courant fondu. Cependant, de préférence, il est souhaitable d'utiliser une atmosphère, telle que du propane, qui se décompose en présence du courant fondu, et forme un film de carbone autour du courant en empêchant l'interruption ou la rupture avant que la solidification complète ne se produise.

Pour former des fibres de verre, on sait depuis longtemps que les vitesses de refroidissement doivent être assez importantes pour empêcher la cristallisation. Il est également bien connu que la vitesse de croissance des cristaux est inversement proportionnelle à la viscosité de la matière fondue. Ainsi, il est évident qu'un courant fondu de matière à faible viscosité et à grand diamètre présente une grande tendance à cristalliser.

Ceci peut être probablement mieux compris d'après la relation

$$(1) \quad X = I p^3 t^4$$

dans laquelle X est le degré de cristallinité inférieur à 10,
I est le taux isotherme de formation de noyaux,
p est le taux isotherme de croissance des cristaux,
et

t est la période de temps à la température T.

On a mesuré le temps exigé pour la trempe de la tempéra-

ture de liquidus T_m à une température T_g pour laquelle l'état vitreux est cinétiquement stable. L'importance de la cristallisation se produisant est inférieure à celle qui se serait produite de manière isotherme à la température \bar{T} où $1/p^3$ est un maximum. La température \bar{T} est approximativement aux $3/4$ de la température de liquidus et la viscosité de la masse surfondue doit être supérieure à 10^6 à la température \bar{T} pour empêcher la cristallisation. En utilisant l'équation modifiée dite WLF (voir William, M.L., Landel, R.F., et Ferry, J.D., Journal of American Chemical Society, 77 3701, 1955), on a calculé la viscosité à la température T_m . Les résultats sont présentés par la courbe 20 de la figure 2. La courbe 20 correspond à l'équation

$$(2) \quad \log \eta = 13 - \left[17,44 \left(\frac{T_m + 670,4}{T_m + 1670,4} \right) \right]$$

où η est la viscosité en poises. Ainsi, pour des masses fondues dont les viscosités (en unités logarithmiques) sont supérieures à celles données par l'équation (2), les fibres résultantes ont une structure vitreuse supérieure à 90 %.

La technique antérieure est remplie d'exemples de fibres vitreuses fabriquées à partir de compositions à teneur élevée en silice, en particulier au-dessus de 20 % en poids. La silice est bien connue pour son aptitude à empêcher la cristallisation par suite de sa viscosité élevée. Dans le cas d'oxydes métalliques contenant moins de 20 % en poids de silice, en particulier pour des compositions contenant une teneur élevée en alumine (supérieure à 50 % en poids), la faible viscosité a empêché jusqu'à présent la formation de fibres vitreuses. En extrudant les fibres selon la technique de stabilisation de film décrite, la demanderesse a réussi à produire de grandes longueurs de fibres vitreuses. Cependant, pour des compositions dont la viscosité à la température de liquidus est inférieure à celle donnée par l'équation (2), les fibres formées auront moins de 90 % d'aspect vitreux (voir exemple 10). Comme le diamètre d'extrusion initial des fibres est faible par comparaison avec les diamètres formés par l'intermédiaire des techniques classiques d'extrusion, les vitesses de refroidissement sont bien plus élevées (supérieures à 10^3 degrés par seconde). Comme on peut l'observer par l'état vitreux des fibres résultantes, les vitesses de refroidissement élevées font plus que compenser la fai-

ble viscosité de la matière fondue.

La figure 3 illustre la gamme de viscosités de masses fondues qui permettent à des fibres vitreuses d'être extrudées par des techniques antérieures à celle trouvée pour la stabilisation de film. Pour une viscosité de masse fondue supérieure à environ 100 poises à la température de liquidus, les techniques antérieures non seulement présentaient des difficultés pour empêcher l'interruption de courant mais aussi fournissaient des fibres courtes partiellement cristallisées. Cependant, les techniques de stabilisation étendent la gamme de viscosités jusqu'à une limite inférieure qui dépend de la température de liquidus. En général, la demanderesse a trouvé que cette limite inférieure était légèrement plus importante qu'environ 2 poises.

Les exemples indiqués ci-dessous sont des illustrations de matières fondues qui ont été extrudées sous forme de fibres vitreuses. Les viscosités des matières fondues étaient inférieures à 20 poises à la température de liquidus. Les matières fondues ont été extrudées sous des pressions de gaz inertes d'environ 2,8 à 4,2 kg/cm² à travers un orifice d'approximativement 25 à 254 microns de diamètre, placé au fond d'un creuset de molybdène. Le gaz de stabilisation était du propane à la température ambiante et était sous une pression d'environ une atmosphère. Le propane s'est décomposé par contact avec le courant fondu libre et a formé un mince film de carbone autour du courant. Les proportions des compositions indiquées dans les exemples sont exprimées en pourcentage en poids.

EXEMPLE 1

		<u>Pourcentage</u>
30	Al ₂ O ₃	60-75
	CaO	25-40

EXEMPLE 2

35	Al ₂ O ₃	50-70
	CaO	20-47,7
	SiO ₂	1-10

EXEMPLE 3

40	Al ₂ O ₃	60,9
	CaO	26,4
	MgO	3,6
	SiO ₂	9,1

EXEMPLE 4

		<u>Pourcentage</u>
	Al_2O_3	36-74
	CaO	20-45
5	MgO	1-46,5

EXEMPLE 5

	Al_2O_3	65
	CaO	30
10	ZrO_2	5

EXEMPLE 6

	Al_2O_3	55
	CaO	10
	MgO	10
	SiO_2	17,5
15	ZrO_2	5
	Li_2O	2,5

EXEMPLE 7

	Al_2O_3	50-70
	CaO	10-18,2
20	MgO	5-13,6
	BeO	9,1-13

EXEMPLE 8

	Al_2O_3	50-60
	MgO	11-18
25	SiO_2	4-10
	BeO	9,1-13

EXEMPLE 9

	Al_2O_3	60
	CaO	30
30	BaO	10

EXEMPLE 10

	Al_2O_3	75-100
	CaO	25-0

La viscosité des compositions à la température de li-
 35 quides dans l'exemple 10 était inférieure à celle donnée par
 l'équation (2). Les fibres préparées étaient cristallines, tel que
 mesuré par diffraction des rayons X. Ainsi, cet exemple montre que
 des compositions contenant environ 75 % en poids d' Al_2O_3 forment
 des fibres cristallines.

40 Les fibres ayant les compositions des exemples précé-

dents ont été mesurées et on a trouvé qu'elles avaient environ 7,6 à 10,2 cm de longueur. Le degré de cristallinité était inférieur à environ 10 %, tel qu'indiqué par la diffraction des rayons X. Ainsi, pour la première fois, pour autant que la demanderesse
5 en soit informée, des fibres de verre ayant des rapports d'aspect supérieurs à 1 ou 2×10^3 pour des diamètres d'environ 25,4 microns ou plus, ont été fabriquées à partir de compositions d'oxydes métalliques ayant de faibles viscosités. Il est en conséquence bien compris que des changements de composition, par exemple, peu-
10 vent être réalisés par les personnes expérimentées dans la technique.

L'appréciation de certaines des valeurs de mesures indiquées ci-dessus doit tenir compte du fait qu'elles proviennent de la conversion d'unités anglo-saxonnes en unités métriques.

15 La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

- 1 - Fibre d'oxyde métallique vitreuse et continue, ayant une teneur en SiO_2 non supérieure à 20 % en poids, caractérisé en ce qu'elle a une viscosité à l'état de masse fondue inférieure à 100 poises à sa température de liquidus T_m et supérieure à la valeur logarithmique de

$$13 - \left[17,44 \left(\frac{T_m + 670,4}{T_m + 1670,4} \right) \right]$$

- 10 2 - Fibre selon la revendication 1, caractérisée en ce que Al_2O_3 est présent entre 50 et 75 % en poids, le complément étant au moins un des composés CaO , SiO_2 , MgO , BeO , ZrO_2 , Li_2O ou BaO .
- 15 3 - Fibre selon la revendication 2, caractérisée en ce que cette fibre contient en poids 60 à 75 % de Al_2O_3 et 25 à 40 % de CaO .
- 4 - Fibre selon la revendication 2, caractérisée en ce que cette fibre contient en poids 60,9 % de Al_2O_3 , 26,4 % de CaO , 3,6 % de MgO et 9,1 % de SiO_2 .
- 20 5 - Fibre selon la revendication 2, caractérisée en ce que la fibre contient en poids 55 % de Al_2O_3 , 10 % de CaO , 10 % de MgO , 17,5 % de SiO_2 , 5 % de ZrO_2 et 2,5 % de Li_2O .
- 6 - Fibre selon la revendication 2, caractérisée en ce que la fibre contient 60 % de Al_2O_3 , 30 % de CaO et 10 % de BaO .

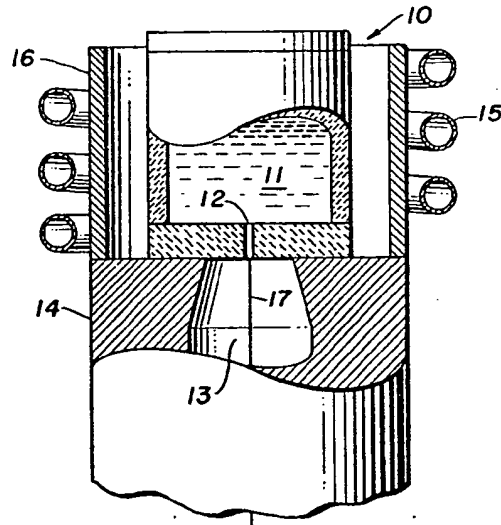


FIG. 1.

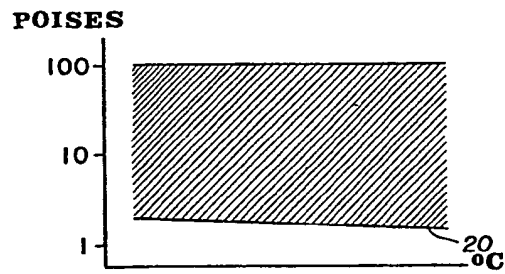


FIG. 2.

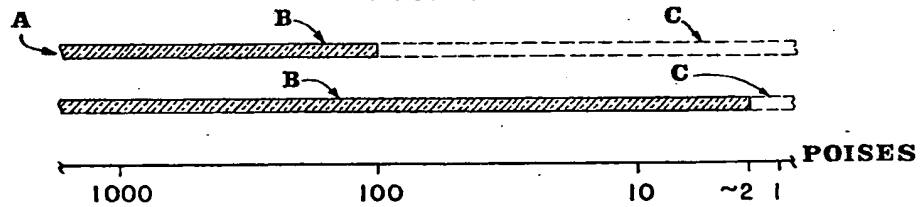


FIG. 3.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)